

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В АЛЕКСАНДРИТЕ И ИЗУМРУДЕ

В работе исследованы спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) александрита ($\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}^{3+}$) и изумруда ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{-Cr}^{3+}$) при воздействии синхротронного излучения. Измерения выполнены с использованием техники время-разрешенной ВУФ-спектроскопии на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB, DESY, Гамбург).

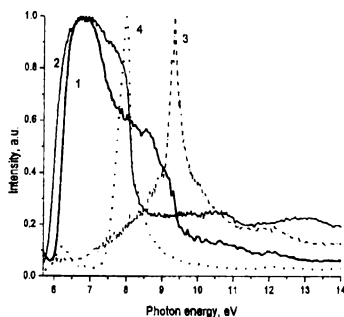


Рис.1. Время-интегрированные спектры возбуждения люминесценции $E_{\text{em}}=1.82$ эВ (1,2) и $E_{\text{em}}=3.44$ эВ (3,4) для кристаллов $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}^{3+}$ (1), $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{-Cr}^{3+}$ (2), BeAl_2O_4 (3), $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (4).

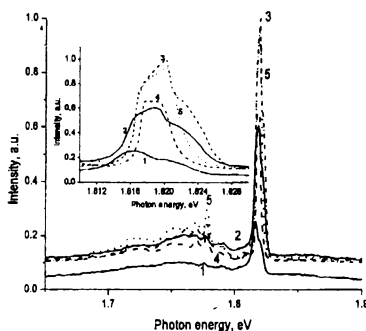


Рис.2. Спектры люминесценции $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}^{3+}$, измеренные с применением охлаждаемой CCD-камеры при $T=300$ К (1), $T=200$ К (2), $T=100$ К (3), $T=17$ К (4), $T=16$ К (5)

Возбуждение люминесценции в области 4-35 эВ производилось с помощью 2 м-вакуумного монохроматора со сменными решетками (спектральное разрешение 3.2 или $25 \cdot 10^{-3}$ эВ для области энергий ~ 10 эВ). СВЛ нормированы на равное число падающих на кристалл фотонов с применением салицилата натрия. СЛ в области 2.0-6.0 эВ анализировались монохроматором B&M (схема Czerny-Turner) и фотоэлектронным умножителем R2059 (Hamamatsu). СЛ и СВЛ были измерены как для время-интегрированной люминесценции, так и для люминесценции, детектируемой во временных окнах (ширина временного окна α_t), коррелированных относительно возбуждающего импульса СИ (задержка от начала импульса СИ α_t). Установка параметров временных окон ($\delta t_1=2.1$ нс, $\Delta t_1=14.1$ нс и $\delta t_2=46$ нс, $\Delta t_2=155.1$ нс) определялась форматом кинетики затухания люминесценции и позволяла измерять СЛ и СВЛ в т.н. быстром и медленном временных окнах. Спектры примесной люминесценции кристаллов, активированных хромом, измерены с разрешением менее 1 \AA с применением охлаждаемой CCD-камеры и монохроматора ARC Spectro Pro-380i.

На время-интегрированных СВЛ $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}^{3+}$ и $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{-Cr}^{3+}$ (рис.1) наблюдаются широкая полоса с максимумом в области 6,8 эВ, а также менее выраженные особенности в области края фундаментального поглощения (КФП) матрицы. Доминирующая в СВЛ полоса 6.8 эВ имеет одинаковое спектральное положение для обоих кристаллов. Ее большая полуширина для $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{-Cr}^{3+}$ может быть обусловлена тем, что к ней непосредственно прилегает другая полоса, проявляющаяся в виде плеча 7.8 эВ и расположенная вблизи КФП матрицы. Для кристалла $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}^{3+}$ похожая особенность также имеется, она проявляется в виде плеча в области 9 эВ. Тот факт, что доминирующая в СВЛ обоих кристаллов полоса имеет одинаковое спектральное положение и близкую полуширину может свидетельствовать о том, что данная особенность спектра связана с внутрицентровым возбуждением уровней иона хрома, причем окружение примесного иона в обоих кристаллах совпадает. Для анализа более высокоэнергетичных особенностей СВЛ приведены полученные ранее спектры возбуждения собственной люминесценции кристаллов BeAl_2O_4 и $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, в которых максимум возбуждения расположен в области КФП матриц.

На спектрах люминесценции александрита (рис.2), измеренных с применением охлаждаемой CCD- камеры при уменьшении температуры от 300 К до 100 К, виден при 1,82 эВ известный дублет R-линий хрома, связанных с внутрицентровыми переходами. Следует отметить, что по мере охлаждения интенсивность обеих линий дублета растет и их спектральное положение смещается в сторону более высоких энергий. Впервые обнаружено, что при температурах ниже 100 К одна из линий дублета (более высокоэнергетическая) не проявляется. В области от 1,7 до 1,79 эВ, по-видимому, наблюдаются многочисленные N-линии, также наблюдавшиеся ранее в спектрах фотолюминесценции берилла с хромом.

Полосы в СВЛ для изумруда 7.8 эВ и александрита 9 эВ, расположенные ниже КФП на несколько десятых долей эВ, интерпретируются в широкощелевых кристаллах, как проявление связанных на примеси экситонов большого радиуса, а конечная эффективность возбуждения свечения R-линий хрома наблюдается и в области $E > E_g$, при создании отдельных электронно-дырочных пар.

Работа выполнена при поддержке Уральского НОЦ «Перспективные материалы» (Award No. REC-005 (grant EK-005-X1) of the Civilian Research & Development Foundation (CRDF)) и РФФИ (грант 02-02-16322). Автор благодарит профессора Пустоварова В.А. за помощь в проведении экспериментов на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB, DESY, Гамбург).